**UNIVERSITE MOHAMMED V**
**FACULTE DES SCIENCES**
**RABAT – AGDAL**

**Année universitaire 2013 / 2014**
**SMP4 - Module 16 - Physique 7**

# TD de Thermodynamique II
## Série n° 1

**Exercice 1 :** Soit la différentielle : $dX = C\,dT + RT\dfrac{dV}{V}$, où C et R sont des constantes.

**1)** La différentielle dX est-elle une différentielle totale exacte ?

**2)** On pose $dS = g(T).dX$, avec $g(T) = T^n$, n étant un entier positif ou négatif. Que vaut n pour que dS soit une différentielle totale exacte ?

**3)** Exprimer dans ce cas :

**a)** les dérivées partielles $\left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ et $\left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ ;

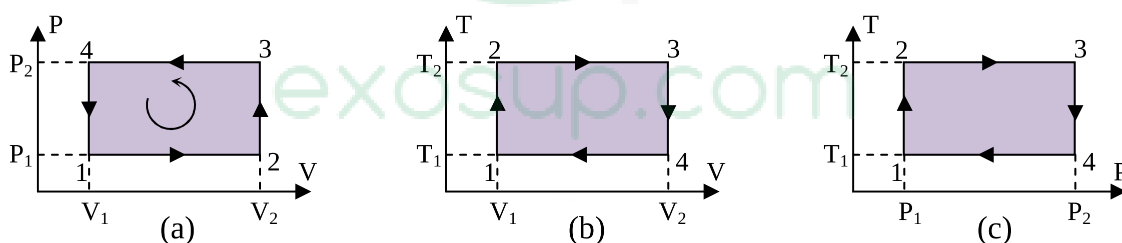
**b)** la fonction S(T,V ) à une constante près.

**Exercice 2 :** Soient les deux différentielles suivantes :

$$dZ_1 = 2xydx + x^2dy \qquad \text{et} \qquad dZ_2 = 2xydx + xydy.$$

**1)** Ces différentielles sont-elles exactes ou inexactes ?
**2)** Calculer $\Delta Z = Z(1,1) - Z(0,0)$ pour chaque différentielle et pour chacun des chemins suivants :
**a -** le long de la droite $\mathbf{y = x}$ ;
**b -** le long de la courbe $\mathbf{y = x^2}$.
**3)** Que valent les intégrales curvilignes de la différentielle d'une fonction d'état et de la différentielle d'une grandeur de parcours le long d'un contour fermé (cycle thermodynamique) ?

**Exercice 3 :** On fait subir à une mole de gaz parfait les transformations cycliques représentées sur les diagrammes (a) : (P,V), (b) : (T,V) et (c) : (T,P) ci-dessous :

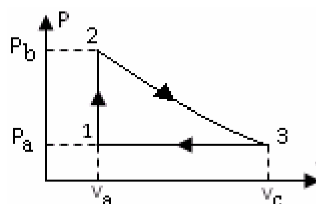



Dans chaque cas et pour chaque transformation 1 → 2, 2 → 3, 3 → 4, et 4 → 1, calculer le travail et la chaleur mis en jeu entre le système et le milieu extérieur, en fonction du rapport $\gamma = c_p/c_v$ des chaleurs massiques $c_p$ et $c_v$, et des grandeurs thermodynamiques indiquées dans chacun des diagrammes. Le premier principe de la thermodynamique est-il vérifié ?

**Exercice 4 :**

On fait subir à une masse m d'un gaz parfait le cycle des trois transformations réversibles représentées sur le diagramme P-v ci-dessous :

1 → 2 : transformation isochore
2 → 3 : transformation isotherme
3 → 1 : transformation isobare




**1)** Calculer les énergies chaleur et travail mises en jeu le long de chaque transformation.

**2)** En déduire les énergies chaleur et travail mises en jeu le long du cycle. Conclure.



exosup.com page facebook

**Corrigé Exercice 1 :**

Rappel : Considérons la forme différentielle de la fonction F(x,y,z) :

$$dF(x,y,z)=\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z}.dx+\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z}.dy+\left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y}.dz=P(x,y,z).dx+Q(x,y,z).dy+R(x,y,z).dz.$$

Une condition nécessaire et suffisante pour que la forme différentielle dF(x,y,z) soit une différentielle totale exacte est la condition de Schwarz :

$$\left(\frac{\partial P(x,y,z)}{\partial y}\right)_{x,z}-\left(\frac{\partial Q(x,y,z)}{\partial x}\right)_{y,z}=0$$

$$\left(\frac{\partial Q(x,y,z)}{\partial z}\right)_{x,y}-\left(\frac{\partial R(x,y,z)}{\partial y}\right)_{x,z}=0$$

$$\left(\frac{\partial R(x,y,z)}{\partial x}\right)_{y,z}-\left(\frac{\partial P(x,y,z)}{\partial z}\right)_{x,y}=0$$

**1)** Posons $P(T,V)=C$, et $Q(T,V)=\frac{RT}{V}$, la différentielle $dX=C\,dT+RT\,\frac{dV}{V}$ s'écrit :

$$dX=P(T,V)\,dT+Q(T,V)\,dV$$

Pour que dX soit une différentielle totale exacte, il faut et il suffit que :

$$\left(\frac{\partial P(T,V)}{\partial V}\right)_T-\left(\frac{\partial Q(T,V)}{\partial T}\right)_V=0.$$

$\left(\frac{\partial P(T,V)}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial C}{\partial V}\right)_T=0$ puisque C = constante.

$\left(\frac{\partial Q(T,V)}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{RT}{V}\right)_V=\frac{R}{V}.$

$\left(\frac{\partial P(T,V)}{\partial V}\right)_T$ et $\left(\frac{\partial Q(T,V)}{\partial T}\right)_V$ sont différents, la différentielle dX n'est donc pas une différentielle totale exacte.

**2)** On pose $dS=g(T)\,dx=T^n\,dx=T^n\left(C\,dT+RT\,\frac{dV}{V}\right)=C\,T^n dT+\frac{RT^{n+1}}{V}\,dV.$

Écrivons dS sous la forme :

$dS=P'(T,V)\,dT+Q'(T,V)\,dV$ où $P'(T,V)=C\,T^n$ et $Q'(T,V)=\frac{RT^{n+1}}{V}.$

$\left(\frac{\partial P'(T,V)}{\partial V}\right)_T=0$ et $\left(\frac{\partial Q'(T,V)}{\partial T}\right)_V=(n+1)\frac{RT^n}{V}.$

Pour que dS soit une différentielle totale exacte, il faut que et il suffit que :

$\left(\frac{\partial P'(T,V)}{\partial V}\right)_T-\left(\frac{\partial Q'(T,V)}{\partial T}\right)_V=0$, c'est-à-dire : $(n+1)\frac{RT^n}{V}=0.$

La seule valeur de n vérifiant cette condition est n = -1.

**3) a)** $dS=C\,T^n dT+\frac{RT^{n+1}}{V}\,dV=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$

Pour n = -1 : $dS=C\,\frac{dT}{T}+R\,\frac{dV}{V}$, ce qui donne : $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=\frac{C}{T}$ et $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\frac{R}{V}.$

**b)** A partir de la différentielle : $dS=C\,\frac{dT}{T}+R\,\frac{dV}{V}$, nous avons :

$$\int dS = C\int \frac{dT}{T} + R\int \frac{dV}{V} \quad \rightarrow \quad S - S_o = C\ln(T) + R\ln(V).$$

**Corrigé Exercice 2 :**

**1)** $dF = P(x,y)\,dx + Q(x,y)\,dy = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x dy$

dF est dite différentielle totale exacte si et seulement si :

$P(x,y) = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y$, $Q(x,y) = \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x$, et $\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y$.

$\mathbf{dZ_1 = 2xydx + x^2dy = P(x,y)\,dx + Q(x,y)\,dy}$ $\rightarrow$ P(x,y) = 2xy et Q(x,y) = $x^2$

$\rightarrow$ $\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = 2x$, et $\left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y = 2x$, $\rightarrow$ $\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y$

Donc $dZ_1$ est une différentielle totale exacte.

$\mathbf{dZ_2 = 2xydx + xydy = P'(x,y)\,dx + Q'(x,y)\,dy}$ $\rightarrow$ P'(x,y) = 2xy et Q'(x,y) = xy

$\rightarrow$ $\left(\frac{\partial P'}{\partial y}\right)_x = 2x$, et $\left(\frac{\partial Q'}{\partial x}\right)_y = \mathbf{y}$, $\rightarrow$ $\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x \neq \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y$

Donc $dZ_2$ n'est pas une différentielle totale exacte.

**2)** $Z_1$ et $Z_2$ peuvent faire l'objet de fonctions d'état si la variation entre un état initial et un état final est indépendante du chemin suivit.

- Considérons la variation $\Delta Z_1$ de la fonction $Z_1$ :

  **a - <u>le long de la droite y = x</u>** :

y = x $\rightarrow$ dy = dx $\rightarrow$ $\Delta Z_{1,1} = \int dZ_1 = \int 2xydx + x^2dy = \int_0^1 3x^2dx = x^3\Big|_0^1 = 1.$

  **b - <u>le long de la courbe y = $x^2$</u>** :

y = $x^2$ $\rightarrow$ dy = 2xdx $\rightarrow$ $\Delta Z_{1,2} = \int dZ_1 = \int 2xydx + x^2dy = \int_0^1 4x^3dx = x^4\Big|_0^1 = 1.$

$\Delta Z_{1,1} = \Delta Z_{1,2}$ $\rightarrow$ si $dZ_1$ est une différentielle totale exacte, alors $Z_1$ est une fonction d'état, et sa variation $\Delta Z_1 = \Delta Z_{1,1} = \Delta Z_{1,2}$ ne dépend pas du chemin suivi.

- Considérons à présent la variation $\Delta Z_2$ de la fonction $Z_2$ :

  **a - <u>le long de la droite y = x</u>** :

y = x $\rightarrow$ dy = dx $\rightarrow$ $\Delta Z_{2,1} = \int dZ_2 = \int 2xydx + xydy = \int_0^1 3x^2dx = x^3\Big|_0^1 = 1.$

  **b - <u>le long de la courbe y = $x^2$</u>** :

y = $x^2$ $\rightarrow$ dy = 2xdx $\rightarrow$

$$\Delta Z_{2,2} = \int dZ_2 = \int 2xydx + xydy = \int_0^1 2x^3dx + 2x^4dx = \frac{2}{4}x^4\Big|_0^1 + \frac{2}{5}x^5\Big|_0^1 = \frac{9}{10} \neq 1.$$

$\Delta Z_{1,1} \neq \Delta Z_{1,2}$ $\rightarrow$ si $dZ_1$ n'est pas une différentielle totale exacte, alors $Z_2$ n'est pas une fonction d'état, et sa variation $\Delta Z_2$ dépend du chemin suivi.

**3)** - L'intégrale curviligne de la différentielle d'une fonction d'état le long d'un contour fermé est nulle : $\oint dU = \Delta U = 0$ ; $\oint dS = \Delta S = 0$.



exosup.com page facebook

- L'intégrale curviligne de la différentielle d'une grandeur de parcours le long d'un contour fermé est, en général, non nulle : $\oint \delta w = W \neq 0$ ; $\oint \delta q = Q \neq 0$.

**<u>Corrigé Exercice 3</u> :**

**a) Variables P,V :**

- Les travaux échangés avec le milieu extérieur valent :
  - le long de l'isobare 1 → 2 : $W_{1,2} = - P_1(V_2 – V_1)$,
  - le long de l'isochore 2 → 3 : $W_{2,3} = 0$,
  - le long de l'isobare 3 → 4 : $W_{3,4} = - P_2(V_1 – V_2)$,
  - le long de l'isochore 4 → 1 : $W_{1,2} = 0$.

Le travail total échangé avec le milieu extérieur est donc :

$$\boxed{W = W_{1,2} + W_{2,3} + W_{3,4} + W_{4,1} = (P_2 – P_1)(V_2 – V_1)}.$$

Le travail $W = \oint - PdV$ est également mesuré par l'aire hachurée du diagramme (P,V). Il est compté positivement car le cycle est décrit dans le sens trigonométrique direct.

- Les quantités de chaleurs valent, compte tenu des équations d'état : $P_iV_i = RT_i$ (n = 1) :
  - le long de l'isobare 1 → 2 : $Q_{1,2} = \int_{T_1}^{T_2} C_{pm}\, dT = C_{pm}\,(T_2 - T_1)$,
  - le long de l'isochore 2 → 3 : $Q_{2,3} = \int_{T_2}^{T_3} C_{vm}\, dT = C_{vm}\,(T_3 - T_2)$,
  - le long de l'isobare 3 → 4 : $Q_{3,4} = \int_{T_3}^{T_4} C_{pm}\, dT = C_{pm}\,(T_4 - T_3)$,
  - le long de l'isochore 4 → 1 : $Q_{4,1} = \int_{T_4}^{T_1} C_{vm}\, dT = C_{vm}\,(T_1 - T_4)$.

$C_{pm}$ et $C_{vm}$ sont respectivement les capacités thermiques du gaz parfait relatives à une mole : l'enthalpie H d'un gaz parfait ne dépend que de la température T : H(T) = U(T) + PV = U(T) + nRT.

Par dérivation : $$\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR$$

les capacités calorifiques ont pour expressions : $C_p = mc_p = \frac{dH}{dT}$ et $C_v = mc_v = \frac{dU}{dT}$.

d'où la relation de Mayer : $C_p – C_v = nR$ ; en posant ensuite $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$ on obtient :

$C_p = \frac{n\gamma R}{\gamma - 1}$ et $C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}$, et relativement à une mole de gaz : $C_{pm} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$ et $C_{vm} = \frac{R}{\gamma - 1}$

- le long de l'isobare 1 → 2 : $Q_{1,2} = \int_{T_1}^{T_2} C_{pm}\, dT = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1) = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P_1(V_2 - V_1)$,
- le long de l'isochore 2 → 3 : $Q_{2,3} = \int_{T_2}^{T_3} C_{vm}\, dT = \frac{R}{\gamma - 1}(T_3 - T_2) = \frac{1}{\gamma - 1} V_2(P_2 - P_1)$,
- le long de l'isobare 3 → 4 : $Q_{3,4} = \int_{T_3}^{T_4} C_{pm}\, dT = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_4 - T_3) = - \frac{\gamma}{\gamma - 1} P_2(V_2 - V_1)$,
- le long de l'isochore 4 → 1 : $Q_{4,1} = \int_{T_4}^{T_1} C_{vm}\, dT = \frac{R}{\gamma - 1}(T_1 - T_4) = - \frac{1}{\gamma - 1} V_1(P_2 - P_1)$.

La quantité de chaleur totale échangée $Q = \sum_i Q_i$ est alors :

$$\boxed{Q = -(P_2 - P_1)(V_2 - V_1)}$$

On a W = - Q, ce qui vérifie le principe de l'équivalence : $(Q + W)_{cycle} = 0$.

**b) Variables T,V :**

- Les travaux échangés avec le milieu extérieur valent :
  - le long de l'isochore 1 → 2 : $W_{1,2} = 0$,
  - le long de l'isotherme 2 → 3 : $W_{2,3} = RT_2 \ln \frac{V_1}{V_2} = -RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$,
  - le long de l'isochore 3 → 4 : $W_{3,4} = 0$,
  - le long de l'isotherme 4 → 1 : $W_{4,1} = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$.

Le travail total échangé avec le milieu extérieur est donc : $W = -R\,(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}$

- Les quantités de chaleurs valent :
  - le long de l'isochore 1 → 2 : $Q_{1,2} = \int_{T_1}^{T_2} C_{vm}\, dT = \frac{R}{\gamma\text{-}1}(T_2 - T_1)$,
  - le long de l'isotherme 2 → 3 : $Q_{2,3} = -W_{2,3} = +RT_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$,
  - le long de l'isochore 3 → 4 : $Q_{3,4} = \int_{T_3}^{T_4} C_{vm}\, dT = -\frac{R}{\gamma\text{-}1}(T_2 - T_1)$,
  - le long de l'isotherme 4 → 1 : $Q_{4,1} = -W_{4,1} = -R\,T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$.

La quantité de chaleur totale échangée est alors :

$$Q = R\,(T_2 - T_1) \ln \frac{V_2}{V_1}.$$

Le principe de l'équivalence $(Q + W)_{cycle} = 0$ est encore vérifié.

Ici $W < 0$ et $Q > 0$ : le système fournit un travail et reçoit de la chaleur, contrairement au cycle précédent.

**c) Variables T,P :**

- Les travaux échangés avec le milieu extérieur valent :
  - le long de l'isobare 1 → 2 : $W_{1,2} = -P_1(V_2 - V_1) = -R(T_2 - T_1)$,
  - le long de l'isotherme 2 → 3 : $W_{2,3} = RT_2 \ln \frac{P_2}{P_1}$,

$$\left(PV = RT \rightarrow V = \frac{RT}{P} \rightarrow dV = -\frac{RT}{P^2} dP \rightarrow W_{2,3} = -\int P\, dV = RT \int_{P_1}^{P_2} \frac{dP}{P} = RT_2 \ln \frac{P_2}{P_1}\right)$$

  - le long de l'isobare 3 → 4 : $W_{3,4} = -P_2(V_4 - V_3) = R(T_2 - T_1)$,
  - le long de l'isotherme 4 → 1 : $W_{4,1} = -RT_1 \ln \frac{P_2}{P_1}$.

Le travail total échangé avec le milieu extérieur est donc :

$$W = R\,(T_2 - T_1) \ln \frac{P_2}{P_1}.$$

- Les quantités de chaleurs échangées avec le milieu extérieur valent :



exosup.com page facebook

- le long de l'isobare 1 → 2 : $Q_{1,2} = \int_{T_1}^{T_2} C_{pm}\, dT = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1)$,

- le long de l'isotherme 2 → 3 : $Q_{2,3} = - W_{2,3} = + RT_2 \ln\frac{P_2}{P_1}$,

- le long de l'isobare 3 → 4 : $Q_{3,4} = \int_{T_3}^{T_4} C_{pm}\, dT = \int_{T_2}^{T_1} C_{pm}\, dT = -\frac{\gamma R}{\gamma - 1}(T_2 - T_1)$,

- le long de l'isotherme 4 → 1 : $Q_{4,1} = - W_{4,1} = + RT_1 \ln\frac{P_2}{P_1}$.

La quantité de chaleur totale échangée est alors :

$$Q = - R\,(T_2 - T_1) \ln\frac{P_2}{P_1}.$$

Le principe de l'équivalence $(Q + W)_{cycle} = 0$ est encore vérifié.

Ici $W > 0$ et $Q < 0$ : le système reçoit cette fois du travail et fournit de la chaleur au système extérieur, contrairement au cycle précédent.

**Exercice 4 :**

**1°) Transformation isochore 1→2 : $V_1 = V_2$**

$W_{1\to2} = -\int PdV = 0$, $\qquad$ $Q_{1\to2} = \Delta U = mc_v \int dT = mc_v (T_2 - T_1)$

$PV = nRT = \frac{m}{M}RT = mrT \quad \Rightarrow \quad dT = \frac{V_1}{mr}dP \quad \Rightarrow \quad Q_{1\to2} = \frac{c_v}{r} V_1 \int_{P_1}^{P_2} dP = \frac{c_v}{r} V_1 (P_2 - P_1)$

**Transformation isotherme 2→3 : $T_2 = T_3 = T_o$**

$W_{2\to3} = -\int PdV \qquad PV = nRT \quad \Rightarrow \quad P = mr\frac{T}{V}$

$T_2 = T_3 = T = cte \quad \Rightarrow \quad W_{2\to3} = - mrT_2 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = - mrT_2 \ln\frac{V_3}{V_1} = - mrT_2 \ln\frac{P_2}{P_1}$

La transformation est isotherme $\quad \Rightarrow \quad \Delta U_{2\to3} = W_{2\to3} + Q_{2\to3} = 0$

$\Rightarrow \quad Q_{2\to3} = - W_{2\to3} = mrT_2 \ln\frac{V_3}{V_1} = mrT_2 \ln\frac{P_2}{P_1}$

**Transformation isobare 3→1 : $P_3 = P_1$**

$W_{3\to1} = -\int_{V_3}^{V_1} P_1 dv = - P_1 (V_1 - V_3) \quad \Rightarrow \quad W_{3\to1} = - P_1 (V_1 - V_3) = mr(T_2 - T_1)$

$Q_{3\to1} = mc_p \int dT = \frac{c_p}{r} P_1 \int_{V_3}^{V_1} dv \quad \Rightarrow \quad Q_{3\to1} = \frac{c_p}{r} P_1 (V_1 - V_3) = mc_p (T_1 - T_2)$

**2°)** Sur tout le cycle :

- $W_{cycle} = W_{1\to2} + W_{2\to3} + W_{3\to1}$

$\Rightarrow \quad W_{cycle} = - mrT_2 \ln\frac{V_3}{V_1} - P_1 (V_1 - V_3) = - mrT_2 \ln\frac{V_3}{V_1} + mr(T_2 - T_1) = - mrT_2 \ln\frac{P_2}{P_1} - P_1 (V_1 - V_3)$

- $Q_{cycle} = Q_{1\to2} + Q_{2\to3} + Q_{3\to1}$

$Q_{cycle} = - mc_v (T_1 - T_2) + mrT_2 \ln\frac{P_2}{P_1} + mc_p (T_1 - T_2) = mrT_2 \ln\frac{P_2}{P_1} + mr(T_1 - T_2) = mrT_2 \ln\frac{P_2}{P_1} + P_1 (V_1 - V_3)$

$\Rightarrow \quad Q_{cycle} + W_{cycle} = 0 \Rightarrow W_{cycle} = - Q_{cycle}$, ce qui vérifie le premier principe $\Delta U_{cycle} = 0$.